

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-152258

(43)Date of publication of application : 09.09.1983

(51)Int.Cl.

G03G 9/12

(21)Application number : 57-034720

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1982

(72)Inventor : YAMAUCHI MINEO  
OBATA HIROYUKI

## (54) MANUFACTURE OF WET TYPE TONER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a wet type toner not forming agglomerated cakes, and superior in reproductivity of dots, and solid developing performance, by melting with heat a resin insoluble in solvents at normal temp. and meltable when heated, adding a charge controller, and then cooling them to precipitate the resin in very fine particles.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin insoluble in a solvent, such as toluene at normal temp. and melted when heated, such as partially saponified ethylene- vinyl acetate copolymer, is melted by heating, and a charge controller, such as cobalt naphthenate, is added to said melt and melted, and then cooled with stirring to precipitate a toner in very fine particles. The charge controller is sufficiently adsorbed to the toner particles. Then, stirring is stopped, the supernatant is removed, an electrically insulating solvent, such as hexane, is added to replace toluene, or the like solvent, and the unadsorbed charge controller is eluted. The wet type toner particles thus obtained do not produce agglomerated cakes for a long period, have superior development performance, and it can form superior image lines having high printing resistance when used for lithographic printing.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—152258

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/12

識別記号

庁内整理番号  
7265—2H

④ 公開 昭和58年(1983)9月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 湿式トナーの製造方法

東京都世田谷区成城3—19—13  
—403

① 特 願 昭57—34720

⑦ 出 願 人 大日本印刷株式会社

② 出 願 昭57(1982)3月5日

東京都新宿区市谷加賀町1丁目  
12番地

③ 発 明 者 山内峰雄  
市川市若宮2—18—1

⑧ 代 理 人 弁理士 小西淳美

④ 発 明 者 小幡博之

明 細 書

1. 発明の名称

湿式トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 熱可塑性樹脂を溶媒中で該樹脂の溶解温度を越える温度で溶解し、次に析出温度以下に冷却して該樹脂を微粒子化する湿式トナー製造方法において、樹脂溶解時に荷電制御剤を添加することを特徴とする湿式トナーの製造方法。
- (2) 特許請求の範囲(1)において、必要に応じ冷却後該溶媒を電気絶縁性液体に置換することを特徴とする湿式トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用湿式トナーの製造方法に関する。詳しくは熱可塑性樹脂粒子を電気絶縁性液体中に分散してなる湿式トナーの製造方法に関する。更に詳しくは、該トナーにより形成される面が平版印刷版用の耐刷力のすぐれた面線部を形成することができる湿式トナーの製造方法に関する。

電子写真方法を用いて平版印刷版用刷版の面線部を形成する方法は転写印刷分野において知られている。この方法は一般に、導電処理紙表面に光導電性酸化亜鉛粉末をバインダー樹脂とともに塗工した酸化亜鉛マスターペーパーを負に帯電させ、像露光した後に、電子写真用トナーで現像及び定着し、さらに非面線部の親水化処理を行なうことにより平版印刷版を得る方法である。

この方法で用いる電子写真用トナーには乾式トナーと湿式トナーがあり、乾式トナーは着色剤を5～15重量%含む熱可塑性樹脂を10～15 $\mu$ mの粒径の粉末としたものであり、湿式トナーは電気絶縁性液体とそれに分散した粒径0.1～1 $\mu$ mの着色剤粒子とから成り、電気絶縁性液体中には着色剤粒子の分散、定着、荷電制御を目的とした樹脂が溶解している。

平版印刷用刷版の面線部として用いる場合、乾式トナーは、熱可塑性樹脂を多く含むため現像後加熱定着を行なうと刷版基板(酸化亜鉛/バインダー層)との接着性に優れるため耐刷力

が良いという 徴がある。しかし、乾式トナーは粒径が大きいと解像力が悪いという欠点がある。

一方、湿式トナーは、粒径が $0.1 \sim 1 \mu$ と小さいため解像性が良いという特徴を有するが、トナーの定着が溶媒中に溶解していた樹脂の乾燥固着によるため刷版基板との接着性が悪く、さらに樹脂部自体の凝集力が小さいため、印刷版としたとき印刷中に刷版の樹脂部がとれやすく耐刷力が悪いという欠点がある。

以上の問題を解決するために、例えば機械的粉碎と分級を繰り返すことにより乾式トナーの粒径をさらに細かくすることも可能ではあるが、その場合、地汚れが増大するとともにトナー自体の流動性が劣化し、凝集し易くなるという新たな問題を生ずる。

本発明者はこのような欠点を解消するものとして熱可塑性樹脂粒子を電気絶縁性液体中に分散させた湿式トナーを提案しているがこのような湿式トナーは従来の欠点を一応解消しうるがこのような湿式トナーを単に熱可塑性樹脂を機械的に微粉碎して絶縁性液体中に分散することにより製

を行つたところ、電場の強い像周辺部のみトナー粒子が付着し、電場の弱いベタの部分の中心にはトナー粒子が付着しないというベタ部の現像性不良を生じた。

本発明は、上記したときベタ部の現像性不良を改良するものである。

前記したベタ部の現像性不良は、トナー粒子の荷電制御作用が満足しえるものではない為に生じるものであり、このベタ部の現像性不良を改良するためには、従来より湿式トナーに用いられている、染料或いは金属石鹼等の荷電制御剤の使用が必要となる。

そこで、前記湿式トナー製造方法により製造された湿式トナーに、染料或いは金属石鹼等の荷電制御剤を添加し、攪拌分散を行つたが、荷電制御効果は認められず、ベタ部現像性は改良できなかつたが、一方、該トナー樹脂溶解時に染料或いは金属石鹼等の荷電制御剤を添加したものは、荷電制御 効果をも有することを見出し本発明を成すに至つたものである。

即ち、本発明は、熱可塑性樹脂を溶媒中にて

造すると、粒径が充分に小さくならないこと、粒径分布が広く解像性が良くないこと、所望の微粒子を得るための収率が低く経済的でないこと等の欠点がある。

また、従来、湿式トナーを製造する方法としては、顔料等の着色材と分散・定着・荷電制御のための樹脂、溶媒をボールミル、アトマイザー、三本ロールミル等の分散用ミルで混練分散し、これをさらに絶縁性液体で希釈するという方法がとられているが、この方法は、常温で溶媒中に溶解する樹脂を使用する方法であり、熱可塑性樹脂の粒子を絶縁性液体中に作るという本発明の目的にそぐわないため、更に本発明者等は樹脂の溶媒溶解性の温度依存性を利用し、熱可塑性樹脂を溶媒中で加温して溶解後、析出温度以下に冷却して該樹脂の微粒子を形成する湿式トナー製造方法を発明している。

しかしながら、前記湿式トナー製造方法による、熱可塑性樹脂の微粒子を電気絶縁性溶媒中に分散させた湿式トナーを使用し、周知の液体現像方法により、電子写真感光体上に画像形成

該樹脂の溶解温度を超える温度で溶解し、次に析出温度以下に冷却して該樹脂を微粒子化する湿式トナー製造方法において、該樹脂溶解時に荷電制御剤を添加することを特徴とし、かかる構成とすることにより前記湿式トナーにベタ部現像性のすぐれた荷電制御効果を付与するものである。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明において使用される樹脂としては、適当な溶媒に対して溶解度の温度依存性を示すものであれば良い。さらに詳しくは該溶媒に対して室温で不溶性であり、加温した場合に溶解する樹脂が好ましい。このような樹脂を使用した場合について本発明の湿式トナーの製造は次のように行なわれる。

まず該溶媒に熱可塑性樹脂と荷電制御剤を投入し、加温して該樹脂と荷電制御剤を溶解する。この時、投入する溶媒と樹脂及び荷電制御剤の和に占める樹脂の重量率は任意でかまわないが、次工程の樹脂析出時において、樹脂比率が高すぎた場合に樹脂粒子が相互に接触し、ゲル

状の塊となるおそれがあるため1~80重量%とすることが好ましい。

また、加温条件は、該樹脂の溶解に必要な最低の温度であれば良く、必要以上に加温することは好ましくない。

溶解中は通常の方法に従つて攪拌することが好ましい。ここで、荷電制御剤の添加時期としては、冷却して樹脂を微粒子化する以前であればいずれでも良く、前記の如く樹脂の加熱溶解前に添加するほか、樹脂の加熱溶解中若しくは樹脂の加熱溶解後であつて析出前のいずれでも良い。

本発明において用いる荷電制御剤としては、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸クロム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸マグネシウム、オクタル酸マンガン、オクタル酸カルシウム、オクタル酸ジルコニウム、オクタル酸鉄、オクタル酸鉛、オクタル酸コバルト、オクタル酸ニッケル、オクタル酸ク

ロム、オクタル酸亜鉛、オクタル酸マグネシウム、ドデシル酸マンガン、ドデシル酸カルシウム、ドデシル酸ジルコニウム、ドデシル酸鉄、ドデシル酸鉛、ドデシル酸コバルト、ドデシル酸ニッケル、ドデシル酸クロム、ドデシル酸亜鉛、ドデシル酸マグネシウム等の金属石鹸、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸バリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、レシテン、セハリン等のリン脂質、ユーデレルアミン等の有機アミン類などが例示でき、その他、従来の極式増倍剤の荷電制御に使用されている荷電制御剤であれば上記以外のものも使用可能である。荷電制御剤の添加量としては、荷電制御効果を示す最低限の量で良いが、通常、樹脂の加熱溶解時の溶解中で0.01重量%から50重量%とすることが好ましい。

次に溶解中で加熱溶解した後冷却して樹脂を析出させる。この時、攪拌せずに冷却しても良いが好ましくは攪拌若しくは超音波照射等を行

ない、析出する樹脂粒子の分散を良くすることが好ましい。

冷却速度についてはドライアイス、液体窒素等を用いて急冷しても自然放冷でもいづれでも良い。

この状態で、使用した溶解の電気抵抗が $10^{10}$ Ω・cmに満たない場合は、該溶解を高電気絶縁性液体に置換する。その方法としては、析出樹脂を含む溶解中に高電気絶縁性液体を投入し、溶解同志を相溶せしめた後、静置もしくは遠心分離等の手段により析出樹脂を沈降させて上澄み液を除去することにより高電気絶縁性液体濃度を上げれば良い。

本発明において使用することのできる樹脂としては、溶解溶解性の温度依存性のあるものなら良く、例えばポリ塩化ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ABS樹脂、メタクリル樹脂、アイオノマー、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ユリア樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸セルロース、シリコン樹脂、ウレタン

樹脂、ポリエチレン、アルキッド樹脂、変性ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -アクリル酸共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物、エチレン- $\alpha$ -アクリル酸エステル共重合体、ロジンおよびその誘導体ならびに石油系炭化水素樹脂、テルペン系樹脂などのいわゆるハードレジンと呼ばれる樹脂、等を挙げることができる。これらの中から1種または2種以上を混合して用いれば良い。

ここで使用する溶解としては使用する樹脂を加温時に溶解し、常温では溶解しないもの、あるいは常温で溶解し、冷却することにより不溶化せしめるなど溶解性の温度依存を与える溶解であれば良い。

また常温で溶解し、冷却時不溶化せしめる溶解については、樹脂が析出した状態で、常温で不溶となる溶解に置換する必要がある。置換方法については前記した方法等に従えば良い。

高電気絶縁性液体としては、脂肪族炭化水素の他、トルエン等の芳香族炭化水素、フッ素化合物等を用いれば良い。

なお、必要に応じて樹脂に着色剤成分を添加しても差支えない。その方法としてはあらかじめ樹脂に加熱溶解等の適用いられる手段により着色剤を添加しておくか、本発明の製造工程中の樹脂溶解時に溶解中に着色剤を添加する等の手段によれば良い。

以上の本発明の湿式トナーの製造方法は、以下の特徴を有する。

本製造方法は熱可塑性樹脂が溶解中に分散している湿式トナーにおいてすぐれたベタ部現像性を与えることができるという特徴を有する。

又、金属石鹼等が荷電制御剤として効果を発揮するには、使用される担持液の樹脂に溶解することが必要であるが、多くの脂肪族金属塩は、湿式トナーの樹脂として実用上好適に使用されているノルマルパラフィン、イソパラフィン系炭化水素等に溶解しないか或いはわずかに溶解するのみで目的とする分散及び荷電効果が認められず、従来の懸濁分散による湿式トナー製造方法では分散媒体がそのまま湿式トナーの担持液となるため、担持液との相溶性という点で使

用できる荷電制御剤が限定されてしまう。しかしながらこの点本発明の湿式トナーの製造方法においては、樹脂の加熱溶解に用いた溶解媒体の電気絶縁性媒体に置換することが可能であり、樹脂の加熱溶解時に荷電制御剤を添加することから、使用可能な荷電制御剤が担持液との相溶性によつて限定されることがないという利点がある。

また、溶解中に溶解した金属石鹼は、担持液の電気抵抗を著しく低下させるため、担持液中の荷電制御剤はなるべく少いのが望ましい。一方、トナー粒子に確実に荷電制御剤を吸着させるためには、担持液中の荷電制御剤濃度はなるべく高いことが望ましく両者は相反するが、本発明の湿式トナーの製造方法においては樹脂の加熱溶解時に荷電制御剤を添加し、造粒後、溶解媒体を置換することから、樹脂溶解時に荷電制御剤を添加してトナー粒子への吸着を十分に行わしめたのちに、トナー粒子吸着に関与しない不溶な荷電制御剤を溶解媒体により除去できるという大きな利点があり、上記の相反する2条件を

実質上満たし得る。

以下、本発明をより具体的に説明するための実施例を掲げる。以下、「部」は「重量部」を示す。

#### 実施例1

連続冷却器と攪拌モーターを配置したセバレートフラスコを使用し、

（部分ケン化エチレン酢酸ビニル共重合体	
デュミラン0-2270（武田薬品工業K.K.）	5部
ナフテン酸コバルト	
（和光純薬工業K.K. 00含有率6%）	1.0部
トルエン	100部

上記混合物をセバレートフラスコ中に投入し、ウォーターバスを用いて約80℃にて20分間加熱溶解を行いしかる後、攪拌を継続しながら氷水により1.0℃に急冷したところ半透明な粒子が析出した。更に攪拌を継続しながら、n-ヘキサン400部を投入すると粒子は不透明となり攪拌を止すると器の底に沈降した。この上澄み液を除去し、n-ヘキサンを加えることを繰り返し溶解中のトルエンをn-ヘキサン

に置換した。置換により、溶液中のナフテン酸コバルトの青紫色は、減少し、無色透明の溶液となつた。

このようにして得られた湿式トナーは平均粒径約0.5 $\mu$ mであり粒径分布の狭いものであつた。沈降トナーの再分散は攪拌により、容易に行なえ、製造6ヶ月後も粒径に変化はなく凝集ケーキ化は生じなかつた。

上記湿式トナーを用いて、-600Vに帯電せしめたマスターベーパー（岩崎通信機器、エレファクスQPL-1）を真空密着焼付装置（大日本スクリーン製、Type 6-P-F）で密着焼付（751x、2mm）後、現像を行った結果、300線/インチ、網点面積率4%~9.6%の網点の再現性が良好に得られ、ベタ部現像性の優れた良質な画質が得られた。

#### 比較例1

実施例1において、金属石鹼（ナフテンコバルト）を除く以外は、実施例1と同様に行つた結果、300線/インチ、網点面積率4%~9.6%の網点の再現性を有しているが、ベタ部

においては像周辺部のみトナー粒子が付着し、ベタ部中心にはトナー粒子が付着しない。ベタ部現像性不良を生じ、太い文字は曇文字となった。

#### 比較例 2

実施例 1 において、金属石鹼（ナフテン酸コバルト）を除く以外は、実施例 1 と同様にして湿式トナーを作成し、その後、前記金属石鹼（ナフテン酸コバルト）10部を添加、攪拌し、実施例 1 と同様に現像した結果、300線/インチ、網点面積率45〜46%の網点の再現性を有しているが、像周辺部のみトナー粒子が付着し、ベタ部中心にはトナー粒子が付着しない画像となり、ベタ部現像性不良が改善できなかった。

#### 実施例 2

過渡冷却器と攪拌モーターを配置したセバレートフラスコを使用し、

{ 部分ケン化エチレン酢酸ビニル共重合体	
{ デュミラン02270 (武田薬品工業K.K.)	5部
{ トルエン	100部

{ デュミラン02270	60部
{ カーボンブラック	
{ (カーボンダイヤ30、三炭化硫黄)	6部

上記割合で調整したカーボンブラックを練り込んだものの5部を使用する以外は実施例 1 と同様に行い、同様の結果を得た。

#### 実施例 4

実施例 1 において、金属石鹼（ナフテン酸コバルト）の代わりにレシテン10部を使用する以外は実施例 1 と同様に行い、同様の結果を得た。

#### 実施例 5

実施例 1 において金属石鹼（ナフテン酸コバルト）の代わりにオクタル酢酸鉛10部を使用する以外は、実施例 1 と同様に行い同様の結果を得た。

#### 実施例 6

実施例 1 において金属石鹼（ナフテン酸コバルト）の代わりにドデシル酸コバルト10部を使用する以外は実施例 1 と同様に行い同様の結果を得た。

上記混合物をセバレートフラスコ中に投入し、ウォーターバスを用いて約80℃にて20分間加熱溶解を行い、加熱攪拌を継続しながら前記金属石鹼（ナフテン酸コバルト10部）を添加し、しめる後、攪拌を継続しながら、氷水により10℃に急冷したところ半透明な粒子が析出した。

更に攪拌を継続しながら、ローヘキサン400部をその中に投入すると粒子は不透明となり攪拌を停止すると容器の底に沈殿した。この上澄み液を除去し、ローヘキサンを加えることを繰り返し部材中のトルエンをローヘキサンに置換した。置換により部材中のナフテン酸コバルトの青紫色は減少し、無色透明の部材となった。

このようにして得られた湿式トナーを使用したところ、実施例 1 と同様の結果を得た。

#### 実施例 3

実施例 1 において、部分ケン化エチレン酢酸ビニル共重合体デュミラン02270の代わりに

#### 実施例 7

実施例 1 において、金属石鹼（ナフテン酸コバルト）の代わりにドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム10部を使用する以外は実施例 1 と同様に行い同様の結果を得た。

特許出願人 大日本印刷株式会社

代理人 弁理士 小西 淳 美

